

2/19/1

003934316

WPI Acc No: 1984-079860/ 198413

XRAM Acc No: C84-034348

Aliphatic diol bis-carbonate(s) prepn. - by catalytic reacting corresp. diol bischloroformate and specified phenol deriv., or its chloroformate and corresp. diol

Patent Assignee: AS GEOR PHYSIOLOGY (AGPH-R)

Inventor: KARTVELISH T M; KATSARAVA R D; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 811750	A	19830923	SU 2810010	A	19790807	198413 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2810010 A 19790807

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

SU 811750	A	5		
-----------	---	---	--	--

Abstract (Basic): SU 811750 A

Novel cpds. of formula (I) where R is -(CH₂)₃- or -CH₂-CH₂-CH(CH₃)- and X is p-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4,6-tri chlorophenol or penta chlorophenol radical, are obtd. by reacting the corresp. diol bis chloroformate with the phenol deriv., or chloroformate of the latter with the corresp. aliphatic diol. The process is carried out in organic solvent, using tert. amine as the catalyst and HCl acceptor, at (-15)-25 deg. The cpds. (I) find use in the synthesis of high mol. wt. polyurethanes and polycarbonates.

(5pp Dwg. No. 0/0)

Title Terms: ALIPHATIC; DIOL; DI; CARBONATE; PREPARATION; CATALYST; REACT; CORRESPOND; DIOL; DI; CHLOROFORMATE; SPECIFIED; PHENOL; DERIVATIVE; CHLOROFORMATE; CORRESPOND; DIOL

Derwent Class: A41; E14

International Patent Class (Additional): C07C-079/18

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-E14; E10-A11B

Plasdoc Codes (KS): 0034 0214 0229 1324 1328 1912 1913 2043 2065 2177 2189

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03- 157 169 170 200 208 225 239 263 273 293 343 351 360 689

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G015 G017 G019 G100 H342 H343 H4 H402 H442 H602 H609 H643 H8 K0 L4
L472 L499 M280 M312 M313 M321 M331 M332 M340 M342 M383 M391 M414
M510 M520 M532 M540 M710 M903 Q110

Derwent Registry Numbers: 1013-U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

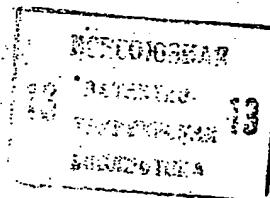


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

09 SU (1) 811750 A

ЗСД С 07 С 79/18

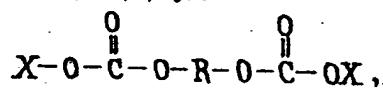
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ



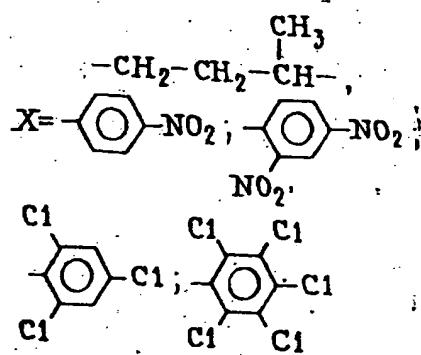
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 2810010/40-23
 (22) 07.08.79
 (46) 23.09.83. Бюл. № 35
 (72) И.М.Заалишвили, Р.Д.Кацарава
 и Т.М.Картвеллишвили
 (71) Институт физиологии им. С.И.Беридзе
 Грузинской АН, Грузинской ССР
 (53) 547.495.1(088.8)
 (56) 1. Морган Л.У. Поликонденсационные процессы синтеза полиуретанов и поликарбонатов. Изд-во "Химия". Л., 1970.
 2. Коршак В.В. Мономеры для поликонденсации "Мир", М., 1976, с.234.

- (54) БИС-КАРБОНАТЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ-МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИКАРБОНАТОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.
 (57) 1. Бис-карбонаты алифатических диолов общей формулы



где $R=-CH_2-CH_2-CH_2-$;



-мономеры для полиуретанов и поликарбонатов.

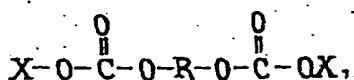
2. Способ получения соединений по п.1, заключающийся в том, что бисхлорформиат алифатического диола подвергают взаимодействию с соединением, выбранным из группы: нитрофенол, динитрофенол, трихлорфенол, пентахлорфенол, или алифатический диол с хлорформиатом соединений из той же группы, в среде органического растворителя в присутствии третичного амина в качестве катализатора и акцептора хлористого водорода при $-15 - +25^{\circ}\text{C}$.

09
SU
(1)

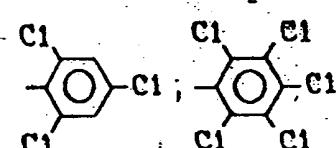
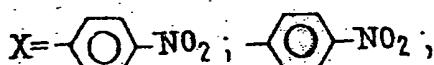
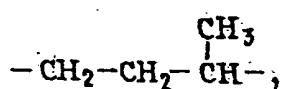
811750
A

811750

Изобретение относится к синтезу новых химических соединений - бис-карбонатов общей формулы:



где $R=-CH_2-CH_2-CH_2-$;



и способ их получения.

Активированные бис-карбонаты алифатических диолов являются высокореакционными бифункциональными соединениями и могут быть использованы для получения высокомолекулярных полиуретанов и поликарбонатов.

Указанные соединения, их свойства и способ получения в литературе не описаны.

Известны [1] бифункциональные соединения на основе алифатических диолов - бис-хлорформиаты диолов, используемые в качестве мономеров в условиях поликонденсации для синтеза полиуретанов и поликарбонатов.

Использование бис-хлорформиатов в качестве мономеров в поликонденсации имеет ряд недостатков [2]:

-бис-хлорформиаты токсичные вещества, вызывающие коррозию;

-они легко гидролизуются и их хранение затруднено; при гидролизе выделяются 2 моль двуокиси углерода и 2 моль хлористого водорода и необходимо учитывать опасность повышения давления;

-бис-хлорформиаты практически не пригодны для синтеза полиуретанов поликонденсацией в растворе, они реагируют со многими органическими растворителями, что затрудняет подбор растворителей для проведения поликонденсации;

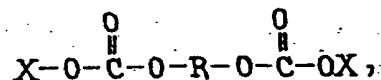
бис-хлорформиаты бурно реагируют также с третичными аминами, используемыми в качестве акцептора хлористого водорода, что приводит к гибели функциональных групп и образование низкомолекулярных полимеров - при синтезе бис-хлорформиатов различных диолов необходимо многократное использование фосгена, что осложняет технологию процесса;

-большинство бис-хлорформиатов алифатических диолов - жидкости, что создает неудобства при работе с ними, они имеют высокие температуры кипения и очищаются лишь перегонкой в вакууме;

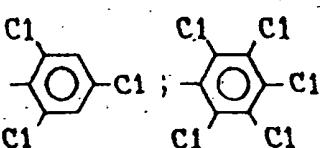
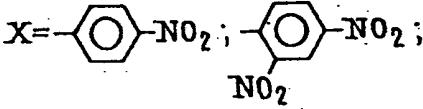
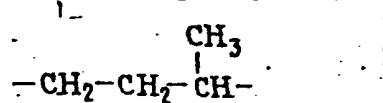
-при синтезе ряд бис-хлорформиатов с короткой углеводородной целью в качестве побочных продуктов образуются циклические карбонаты, что приводит к нарушению эквимолекулярности при проведении реакции поликонденсации.

Целью изобретения является синтез активированных бис-карбонатов алифатических диолов, которые могут быть использованы для получения высокомолекулярных полиуретанов и поликарбонатов.

Поставленная цель достигается новой структурой химических соединений общей формулы:



где

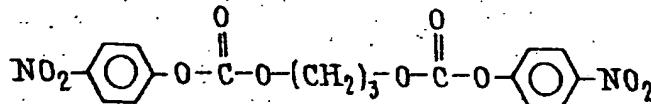


Указанные соединения получают взаимодействием бис-хлорформата алифатического диола с соединением, выделенным из групп: нитрофенол, динитрофенол, трихлорфенол, пентахлорфенол, или алифатический диол с хлорформиа-

том соединений из той же группы, в среде органического растворителя в присутствии третичного амина в ка-

честве катализатора и акцептора хлористого водорода при -15 - +25°C.

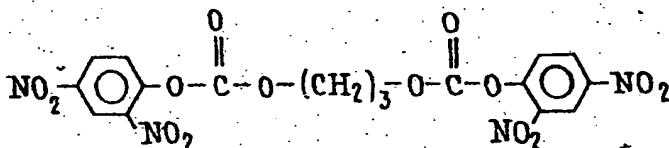
Пример 1.



К 2,783 г (0,02 моль) п-нитрофенола при комнатной температуре приливают 30 мл сухого хлорбензола и 2,8 мл (0,02 моль) триэтиламина. После полного растворения п-нитрофенола раствор охлаждают до -15 - -10°C и медленно, по каплям приливают раствор 2,01 г (0,01 моль) бисхлорформиата 1,3-пропандиола в 5 мл хлорбензола. После добавления всего количества бисхлорформиата реакционную смесь перемешивают 15 мин, после чего охлаждение 20

снимают и перемешивание продолжают 10 при комнатной температуре в течение 1 ч. Продукт вместе с солянокислым триэтиламином выпадает в осадок, который отфильтровывают и для удаления солянокислого триэтиламина промывают этиловым спиртом и сушат. Получают практически чистое белое кристаллическое вещество с т.пл. 131-132°C. Выход 71%; после перекристаллизации из толуола т.пл. 132-133°C.

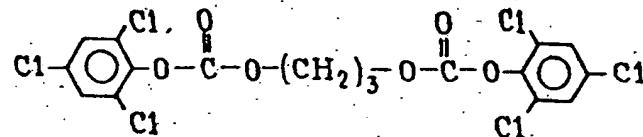
Пример 2.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо п-нитрофенола берут 2,4-динитрофенол. Продукт получается в осадке в смеси с солянокислым триэтиламином, его отфильтровывают, промывают спиртом и

30 сушат. Получают практически чистое, белое кристаллическое вещество с т.пл. 87-88°C, выход 65%, после перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т.пл. 88-90°C.

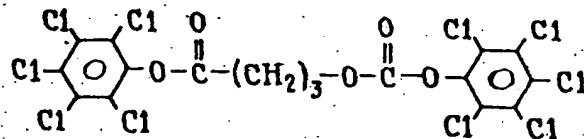
Пример 3.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, 40 с той разницей, что вместо п-нитрофенола берут 2,4,6-трихлорфенол. Продукт реакции - в растворе, поэтому 45 реакционную смесь отфильтровывают от выпавшего солянокислого триэтиламина, осадок промывают дважды небольшими

(по 5 мл) порциями хлорбензола. Объединенный фильтр упаривают в вакууме. Получают белое кристаллическое вещество с т.пл. 107-110°C, выход 50%, после перекристаллизации из гексана т.пл. 110-112°C.

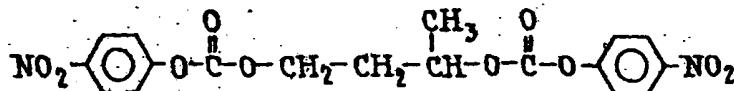
Пример 4.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо п-нитрофенола берут пентахлорфенол. Продукт 55 выпадает из реакционного раствора вместе с солянокислым триэтиламином, осадок отфильтровывают, промывают эти-

ловым спиртом и сушат. Получают белое кристаллическое, практически чистое вещество с т.пл. 174-176°C, выход 75%. После перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т.пл. 176-178°C.

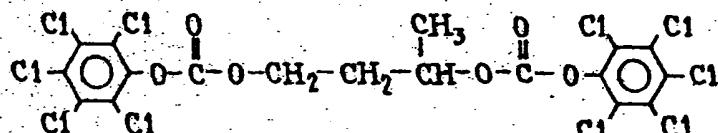
Пример 5.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведённой в примере 1, с той разницей, что вместо бис-хлорформата 1,3-пропандиола используют бис-хлорформат 1,3-бутандиола. Продукт выпадает из реакционного раствора в виде осадка вместе с солянокис-

тым триэтиламином, осадок отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат. Получают белое, кристаллическое вещество с т.пл. 144-146°C, выход 64%, после перекристаллизации из толуола т.пл. 147-148°C.

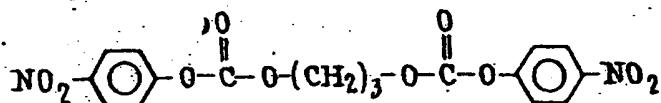
Синтез 6.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо бисхлорформата 1,3-пропандиола используют бис-хлорформат 1,3-бутандиола, а вместо *n*-нитрофенола - пентахлорфенол. Продукт реакции в растворе, поэтому реакционную смесь отфильтровывают от выпавшего солянокислого триэтиламина,

осадок промывают дважды небольшими порциями по 5 мл хлорбензола. Объединенный фильтрат упаривают в вакууме. Получают белое, кристаллическое вещество с т.пл. 137-139°C, выход 72%, после перекристаллизации из *N*-бутанола т.пл. 140-142°C.

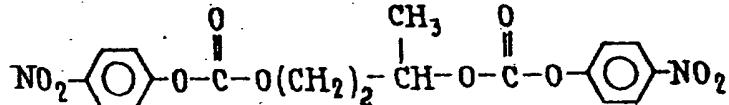
Пример 7.



К раствору 0,76 г (0,01 моль) 1,3-пропандиола и 1,62 мл (0,02 моль) безводного пиридина в 30 мл сухого тетрагидрофурана при охлаждении до -10°C добавляют 4,03 г (0,02 моль) хлорформата *n*-нитрофенола. После добавления всего количества хлорформата охлаждение снимают и перемеши-

вание продолжают при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат. Т.пл. полученного вещества 130-132°C, выход 85%, после перекристаллизации из толуола, т.пл. 132-133°C.

Пример 8.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 7, с той разницей, что вместо 1,3-пропандиола

50

используют 1,3-бутандиол, т. пл. продукта 142-144°C, выход 82%. После перекристаллизации из толуола т.пл. 147-148°C.

Основные характеристики активированных бис-карбонатов общей формулы

Метод синтеза	Выход %	Т.пл., °C	CO, см⁻¹ (в вазелиновом масле)	Способ очистки	Найдено, % (вычислено)			
					C	H	N	C1
A	71	132-133	1770	Толуол (перекристаллизацией)	50,16 (50,26)	3,23 (3,45)	6,64 (6,9)	
A	65	88-90	1755	Толуол+гексан (перекристаллизацией)	40,96 (41,13)	2,21 (2,42)	11,26 (11,29)	
A	50	110-112	1765	Гексан (перекристаллизацией)	38,92 (39,0)	1,76 (1,91)	-	40,14 (40,73)
A	75	176-178	1765	Толуол+гексан (перекристаллизацией)	3,78 (30,86)	0,76 (0,91)	-	53,18 (53,7)
A	64	147-148	1760-1750	Толуол (перекристаллизацией) (пленка)	51,24 (51,43)	3,68 (3,81)	6,58 (6,67)	
A	72	140-142	1770 1780	Н-бутил (перекристаллизацией) (пленка)	31,92 (32,0)	1,02 (1,18)	-	52,03 (52,6)

Редактор П.Горькова

Техред В.Далекорей

Корректор А.Ференц

Заказ 8184/6

Тираж 418

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)